

TITLE OF THE INVENTION

SEPARATOR USED FOR FUEL CELL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SEPARATOR, AND THE FUEL CELL

This application is based on an application No. 2000-342574 filed in Japan, the content of which is hereby incorporated by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

(1) Field of the Invention

本発明は、燃料電池用セパレータとその製造方法、および燃料電池に関し、特に、固体高分子型燃料電池などの比較的低温で運転される燃料電池用セパレータを改良する技術に関する。

(2) Description of the Related Art

燃料電池においては、固体電解質型、溶融炭酸塩型など500℃以上の高温で運転するものの他に、電解質膜としてイオン交換樹脂からなる固体高分子膜を用いることによって、200℃以下の比較的低温で運転できる固体高分子型燃料電池が開発されている。

一般的な固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜の一方の面にアノード、他方の面にカソードが配されたセルを、水素などの燃料および空気などの酸化剤を流通させる溝と、当該溝同士の間に形成されたリブとを備える一対の導電性プレート（以下、この導電性プレートを「セパレータ」という。）を介して多数積層した構成となっている。こうしたセルを多数積層した固体高分子型燃料電池においては、セパレータの機能が発電効率に大きな影響を及ぼす。通常、セパレータに要求される機能として、高導電性（低接触抵抗）、高耐食性、高親水性、高機械強度（高剛性）、高成形性、薄型・軽量性、ガスの不透過性が挙げられ、これらの機能を一定の範囲で満たすものとして、従来ではカーボン材料が用いられていた。

ところで、より小型で高出力の燃料電池を開発するためには、セパレータの厚みを薄くすることが望まれており、カーボン材料では、その厚みを薄くすると機械強度および成形性が十分に得られなくなるため、薄くするにも限界があった。

そこで、現在では、セパレータの厚みを薄くしても機械強度、成形性に優れた、金属を基板とするセパレータの開発が進められているが、金属を基板とするセパレータを用いる場合には、耐食性および接触抵抗の点で問題がある。すなわち、金属は、一般的に耐食性が低く、通常の燃料電池においてはその反応下において水が存在するため、腐食されやすい。さらに、金属の表面は、酸化により不動態層が形成されるため、カーボン材料に比べて接触抵抗が高く、そのような金属セパレータに通電された場合には電圧降下が大きくなり、燃料電池の性能低下を招くおそれがある。

このような問題に対して、例えば、セパレータに用いる基板の金属にステンレス鋼を用い、その表面に金、白金、ニッケルなどの高い耐食性および導電性を有する貴金属材料をメッキする技術がある（例えば、特開平10-228914号公報参照、以下、第1従来技術という。）。この第1従来技術によると、基板に用いられるステンレス鋼は耐食性に優れるとともに、その基板表面には耐食性および導電性に優れた金などがメッキされるので、高耐食性、低接触抵抗を実現することができる。

しかし、メッキはピンホール欠陥を生じる可能性があり、完全な被覆が困難であるため、こうしたピンホール欠陥が存在した場合には、この部分に局所的な電池が形成され、セパレータは急速に腐食されてしまう。

これに対して、例えば、特開2000-164228号公報に開示されている技術（以下、第2従来技術という。）がある。

図7は、第2従来技術における燃料電池用セパレータの拡大断面図である。同図に示す燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼の基板3100表面に、耐食性層3200と、その上に導電層3300とが多層構造となるように設けられている。この技術によれば、それぞれの層に各機能を分担させるようにしているので、当該セパレータは、高耐食性と低接触抵抗とを実現することができる。

しかしながら、この第2従来技術では、ステンレス基板表面の耐食性層は、耐食性には優れるものの電気抵抗は高い値を示す。すなわち、上記セパレータにおいては、基板3100から導電層3300の間に電気抵抗値の高い耐食性層3200が存在するので、たとえ耐食性層3200を薄く形成したとしても厚み方向

の電気抵抗が高くなってしまうという問題がある。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、上記の問題に鑑み、高耐食性を確保するとともに高導電性を確保できる燃料電池用セパレータとこれを用いた燃料電池、および燃料電池用セパレータの製造方法を提供することを目的とする。

この目的を達成するため、本発明に係る燃料電池用セパレータは、基板が金属からなる燃料電池用セパレータであって、前記基板表面には基板と異なる組成の金属からなる金属層が形成されており、当該金属層表面には、導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる導電性多孔体が接合されているとともに、当該接合面における前記導電性多孔体の孔部位と対応する金属層表面には前記基板より耐食性の高い酸化被膜が形成されていることを特徴とする。

これにより、燃料電池用セパレータは、金属が基板と異なる金属からなるため基板の金属と金属層の金属との組み合わせによって、セパレータの強度、導電性など種々の物性を持たせることができる。また、上記第2従来技術のように電気抵抗値の高い耐食性層を介するのではなく、金属層と導電性多孔体とが直接接合しているので、セパレータ内における厚み方向の導電性が向上する。また、導電性多孔体は導電性粒子が融着して形成されているため、接触抵抗も低く保たれ、その粒子間の隙間には保水することも可能となる。さらに、金属層と多孔性導電体との接合面における導電体の孔部位と対応する金属層表面は、基板よりも耐食性に優れる酸化物被膜が形成されているので耐食性に優れる。よって、セパレータは高耐食性と低接触抵抗、高導電性、保水性を兼ね備えることができる。

この場合、前記酸化被膜は、前記金属層が酸化処理されることにより形成され、前記導電性粒子と前記金属層との界面における金属層部位よりも強く酸化していることが、耐食性および導電性を高める観点において好ましい。

また、前記金属層を、前記基板よりも高い導電性を有する材質にしたり、前記導電性多孔体を、前記基板よりも高い導電性を有する材質にしたりすれば、燃料電池用セパレータの導電性をさらに上げることができる。

ここで、燃料電池用セパレータにリブと溝が形成されている場合、接触抵抗を

低減するため、少なくともリブ頂部には導電性多孔体を設けることが望ましい。

また、基板の具体的な材質としては、ステンレス鋼、アルミ、アルミ合金のいずれかから選択される材質のものを使用することができる。

金属層における具体的な材質としては、CrまたはCrを20wt%以上含むCr合金を使用することができる。さらに、このCr合金にNi、Ti、Nb、Au、Ptの1種類以上の元素を含むものを用いれば、セパレータの導電性をさらに向上させることができる。

導電性多孔体の具体的な材質としては、Ni、Ti、Nb、Au、Ptのうち1種類以上の元素を含む金属を使用することができる。

本発明に係る燃料電池用セパレータの製造法は、基板が金属からなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、前記基板表面に、基板よりも高い耐食性を示す酸化被膜となり得る金属からなる金属層を形成する金属層形成ステップと、形成された金属層表面に、前記基板より高い導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる多孔性導電層を形成する導電層形成ステップと、前記金属層および導電性粒子の露出表面を酸化処理する酸化処理ステップと、当該導電性粒子の露出表面に形成された酸化物を除去する酸化物除去ステップとを有することを特徴とする。

これにより、金属層と導電性粒子との間が直接接するように形成することができるため、接触抵抗が低く保たれるとともに、金属層の露出表面においては基板より耐食性に優れる酸化物層が被膜されるので、導電性および耐食性に優れる燃料電池用セパレータを製造することができる。

ここで、金属層の形成方法としては物理蒸着法を用いることができる。これによれば、均質な金属層を形成することができる。この物理蒸着法に用いるターゲット物質に、酸化物となったときの耐食性が基板よりも高い物質を用いれば、金属層が酸化して形成される酸化被膜は、さらに耐食性に優れるので燃料電池用セパレータの耐食性が向上する。

また、導電層形成ステップにおいて、多孔性導電層を物理蒸着法を用いて形成すれば、導電性粒子が相互に融着した導電層を均質に形成することができる。

ここで、この物理蒸着法としてアーク型イオンプレーティング法を用いれば、

より短時間に効率よく多孔性導電層を形成することができる。

また、酸化物除去ステップにおいて、アーク型イオンプレーティング装置を用いて不活性ガスをポンバードすることにより、金属層の酸化被膜は残しつつ、導電性粒子に形成される酸化物層を選択的に除去することができる。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

These and the other objects, advantages and features of the invention will become apparent from the following description thereof taken in conjunction with the accompanying drawings which illustrate a specific embodiment of the invention.

In the drawings:

図1は、本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の要部分解斜視図である。

図2は、上記燃料電池を構成するアノード側セパレータの断面図である。

図3は、上記燃料電池を構成するアノード側セパレータ表面の断面図である。

図4は、アノード側セパレータの製造方法を示す図である。

図5は、評価用セパレータの接触抵抗を測定する方法を示す図である。

図6は、セパレータの形状の一例を示すための斜視図である。

図7は、従来のセパレータの断面図である。

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

以下、本発明に係る燃料電池用セパレータを固体高分子型燃料電池に適用した場合の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(1) 固体高分子型燃料電池のセル構成

図1は、固体高分子型燃料電池の要部分解斜視図であり、1つのセルユニットを示している。

同図に示すように、セルユニット10は、セル20と、それを狭持するアノード側セパレータ30、カソード側セパレータ40とから構成される。

セル20は、固体高分子膜21、アノード22、カソード23を備え、固体高分子膜21を介してアノード22、カソード23が対向して設けられる。

固体高分子膜21は、電解質としてのイオン交換樹脂からなる膜であり、アノード22、カソード23は、それぞれ貴金属触媒が担持された担体を含むシート状成型体である。

アノード側セパレータ30のアノード22と対向する側の正面には、アノード側流路30aとアノード側リブ30bとが交互に繰り返して形成され、カソード側セパレータ40のカソード23と対向する側の正面には、カソード側流路40aとカソード側リブ40bとが交互に繰り返して形成されている。

図2は、アノード側セパレータ30を、アノード側流路30aに沿った方向から見た断面図を示す。なお、カソード側セパレータ40は、アノード側セパレータ30と略同じ構成であるので、以下、アノード側セパレータ30を例にセパレータの構成を説明する。

同図に示すように、アノード側セパレータ30は、アノード側流路30aとアノード側リブ30bとが交互に繰り返して形成された基板31の一正面に中間層32と導電層33が形成されて構成される。この中間層32と導電層33は、アノード側流路内面34およびアノード側リブ頂部35の表面全体にわたってほぼ均一の厚さで形成されており、保水性、親水性を向上させ、接触抵抗を低減する働きを備える。アノード側セパレータ30は、図1に示すようなセルユニット10を組み立てた状態において、アノード側リブ頂部35がアノード22に当接して押圧された状態で固定される。

このようなセルユニット10を備えた燃料電池においては、その稼動時には図1に示すように、アノード側流路30aに燃料ガス、カソード側流路40aに空気が供給される。そして、アノード22側に供給される燃料ガス中の水素は、プロトン($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)となり、固体高分子膜21中をカソード23側へ移動する。一方、カソード23側に供給されるカソードガス中の酸素は、固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと反応して水を生じる($2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$)。この化学反応機構(発電反応)によって生成する水、ならびに燃料ガスに供給された加湿水によって、アノード側流路30a、カソード側流路

40aは湿润状態となる。

(2) セパレータ表面の構成

図3は、アノード側セパレータ30の対向面側の表面（アノード側流路30aおよびアノード側リブ30b）付近の拡大断面図である。

同図に示すように、アノード側セパレータ30は、基板31、中間層32、導電層33を備え、基板31の対向面側表面に中間層32が積層され、その上に導電性粒子330がランダムに積層されて複雑に多孔化された導電層33が形成されて構成されている。この中間層32と導電性粒子330、および導電性粒子330同士の間においては、それぞれが融着されており、導電性粒子330は剥離しにくい構造となっている。

基板31は、耐食性に優れた材質のSUS304鋼、SUS316鋼などステンレス鋼、あるいは、軽量性に優れたアルミ、アルミ合金などから構成される。

中間層32は、金属層321と酸化物層322とから構成される。

金属層321は、酸化物となった場合に基板31よりも耐食性に優れる物質からなり、基板31のアノード22対向面上に膜状に形成される。ここで、金属層321が、基板31よりさらに導電性が高い材質（例えば、CrやCrを20wt%以上含むCr合金）のものであれば、セパレータの導電性が向上するので好ましい。さらに、金属層321がCrを20wt%以上含むとともに、基板31よりさらに導電性が高い材質（例えば、Ni、Ti、Nb、Au、Ptのうち、1種類以上の金属元素）を含む合金であれば、セパレータの導電性もさらに向上するのでさらに好ましい。

この金属層321における、導電性粒子330が融着していない露出表面部分には、酸化処理されることにより形成される酸化物層322が被膜されている。

酸化物層322は、基板31よりも耐食性に優れる酸化物（たとえば、酸化クロム）からなり、金属層321の露出部分、すなわち導電性粒子330と金属層321が融着していない部分を被膜するように形成されている。

この酸化物層322は、金属層321および基板31への酸素の透過を防ぐ保護層の役割を果たし、燃料電池の稼動中に発生する金属層321の酸化の進行を抑制するものであれば、金属層321を酸化した酸化被膜であってもよいし、耐

食性に優れる他の金属酸化物などが積層されたものであってもよい。酸化物層322は、酸素の透過を防ぐために金属層321の露出表面全面を覆うように形成されていることが好ましいが、必ずしも全面である必要はなく、部分的にでも形成されていれば、少なくともその部分における酸化の進行を防ぎ、耐食性を上げることができる。

導電層33は、導電性粒子330からなり、この導電性粒子と金属層321との融着、および導電性粒子330同士の融着により複雑に多孔化されて構成されている。そのため、導電層33は、その孔間に水分を保持することができ、高い保水性、親水性を保つことができるうえ、アノード側リブ30bがセルユニット10に組み付けられた場合(図1参照)、アノード側リブ頂部35(図2)がアノード22へ押圧されるので、柔軟なシート状成形体であるアノード22が変形して導電層33との密着度を高める結果、その接触抵抗を低減する効果を有する。

導電性粒子330は、遷移金属からなる導電性粒子であり、その材質は、接触抵抗を低減する観点から基板材質よりも導電性が高いことが好ましく、例えば、INCOLOY^R 800(ハンティントンアロイズカナダリミテッド社登録商標、成分比 Ni : Cr : Fe = 33 : 21 : 45)や、Ni/Mo鋼(成分比 Ni : Mo = 64 : 30)から構成される。ここで、遷移金属の組成として、Ni, Ti, Nb, Au, Ptの内、1種類以上の元素を含むようにすれば、導電性が向上し、電気抵抗が低下することから接触抵抗も低減する。また、Crを含むアモルファス金属とすれば、さらに耐食性が向上する。導電性粒子330の固体状態としては、結晶性の金属であってもよいが、アモルファス化された金属である方が好ましい。一般的にアモルファス金属は、結晶相に見られる粒界、転位といった不均一構造を含まず、局所的に化学ポテンシャル差を生じる可能性が小さいので、耐食性が向上する。

この導電性粒子330は、金属層321との界面である各ポイントP1において直接融着されている。このポイントP1においては酸化物層が存在しないので、セパレータはその厚み方向の抵抗を低く維持することができる。すなわち、電気抵抗値の高い酸化物層が導電層から基板までの電流経路に存在すれば、燃料電池の稼動時にはセパレータの厚み方向に電気抵抗値が大きくなり、電流が流れると

きに電圧ロスが増大して燃料電池の性能が低下してしまうが、上述したような構成によれば電気抵抗値の高い酸化物層が電流経路に存在しないので、耐食性層を設ける第2従来技術に比べ、セパレータの導電性を高めることができる。

さらに、上述したように金属層321の露出表面部分には、膜状に形成された酸化物層322を備えるため、金属層321の酸化の進行が抑制され、セパレータとしての耐食性は向上する。

なお、燃料電池の使用中においては、燃料電池用セパレータは酸素あるいは水の存在下に置かれるため、金属層321の酸化が進行する可能性があるが、その場合においても酸化物層322は、導電性粒子330と金属層321との界面であるポイントP1における金属層321部位より強く酸化している状態が保たれる。すなわち、ポイントP1における金属層321は、酸化物層322や導電性粒子330により酸素に晒されにくい状態となっており、酸化物層322と比べ酸化が遅れるので電気抵抗の高い酸化物に変化しにくい。そのため、本発明に係るセパレータは、厚み方向における電気抵抗ならびに接触抵抗を低く保ち、かつ耐食性も良好である。

また、導電層33は、導電性粒子330が融着されたものであるため多孔質であって、保水性も有している。これは燃料電池の運転時に固体高分子膜21やアノード22（カソード23）を均一的に保湿する効果がある。

この導電層33の厚みは、十分な保水性を保つために、 $1\sim50\mu\text{m}$ とすることが好ましく、さらに、製膜速度を鑑みた生産効率の観点から望ましくは、 $1\sim30\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、導電層33は、基板31のアノード22と対向する側の表面全体に形成することが望ましいが、アノード側リブ30bの表面に形成されていれば、アノードの接触抵抗を低くする効果は得られるので、必ずしも表面全体にわたって形成する必要はない。また、導電性や耐食性に優れるという点において、導電性粒子330すべてが上記のようなアモルファス金属であることが好ましいが、導電層33の表層など一部だけであってもかまわない。導電層33の一部分でも機能的に優れている部分があれば、その効果が現れると考えられるからである。

(3) セパレータの製造方法

次に、アノード側セパレータの製造方法について図4を用いて説明する。

図4は、各製造段階におけるアノード側セパレータ30のアノード対向面側における表面付近を側面から見た拡大断面図であり、図4(a)から図4(e)にかけて工程順に示している。

①金属層形成工程

まず、アーク型イオンプレーティング装置を用いて、基板31表面に対して所定のバイアス電圧を加えるとともに、不活性ガス(Ar ガスなど)をポンバードする。これにより基板31表面は、残存している不純物などが不活性ガスの衝突により弾き飛ばされるので、清浄化される。

その後、図4(a)に示すように、清浄化された基板31表面に対して、Crからなる金属層321を形成する。この金属層321の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ溶射法、およびアーク型イオンプレーティング法などの物理蒸着法が適している。このような物理蒸着法を用い、形成条件を適宜調整することにより、平方センチメートルオーダーの大きな面積に均一な厚さの金属層を製膜することができる。特に、製膜速度の速いアーク型イオンプレーティング法を用いて、所定のバイアス電圧を印加しながら製膜すれば、Crからなる金属層321を短時間に形成することができる。

②導電層形成工程

次に、このように金属層321が製膜された基板31に対して、図4(b)に示すように導電性粒子330を融着させ、導電層33を途中まで形成する。この導電層の形成には、上述したような物理蒸着法が適している。ここで、ターゲット物質(Cr)を、アーク型イオンプレーティング装置を用いてイオンプレーティングすれば、導電層を短時間に形成することができる。

③露出表面酸化工程

次に、図4(c)に示すように、導電性粒子330が融着されたアノード側セパレータ30における金属層321の露出表面を酸化させ、酸化物層322を形成する。この酸化物層322は、例えば、アーク型イオンプレーティング装置を用いて、所定のバイアス電圧を印加しながら O_2 ガス存在下でポンバード処理を行うことにより得られる。ただし、この工程では、導電性粒子330の露出表面

にも酸化物層331が形成される。

④酸化物層除去工程

そして、アーク型イオンプレーティング装置を用いて所定のバイアス電圧を印加しつつ、不活性ガス（Arなど）存在下で不活性ガスボンバード処理を行い、図4（d）に示すように、上記酸化物層322、331のうち、主に導電性粒子330の表面に形成された酸化物層331を取り除く。

これにより、図4（d）に示すように、導電性粒子330の露出表面の酸化物層331が除去され、金属層321の露出表面、すなわち導電性粒子330が融着していない部分の酸化物層322は酸化された状態のまま残る。このように選択的に酸化物層331が除去されるのは、不活性ガス（Ar）分子が導電性粒子330の露出されている部分、すなわち酸化物層331に対して主に衝突すると考えられるからである。他方、酸化物層322は、導電性粒子330の入り組んだ位置に存在するため、ボンバードされる不活性ガス（Ar）分子が酸化物層322に到達しにくく、除去されずに残ると考えられる。

⑤導電層積み増し工程

最後に、上記導電層形成工程と同様の方法を用いて、図4（e）に示すように、導電性粒子330の上に導電性粒子330をさらに積み増し、導電層33を形成する。上記酸化物除去工程において、導電性粒子330表面は、略酸化物が除去された状態に形成されるものの、若干の酸化物が残る場合が存在すると考えられるが、このように導電性粒子を積み増しすることによって、上記酸化物による接触抵抗の高まりを防止することができる。すなわち、酸化物層331が導電性粒子330表面に残存した場合、セルユニットとして組み立てられたアノード側セパレータ30は、アノード22と接する部分において酸化物層が存在すると接触抵抗が高まる恐れがある。しかしながら、この積み増しを行うことにより、電池として組み立てられたときに、導電層33は、アノード22と接する部分における導電性粒子330が酸化されていないことになる。したがって、アノード側セパレータ30は、アノード22との接触面に電気抵抗の高い酸化層が存在しないため、接触抵抗が低く保たれる。

なお、アノード側セパレータ30は、こうして基板31表面に導電性粒子33

0からなる導電層33を形成した後に、プレス成型などによりアノード側流路30a、アノード側リブ30b(図1)を成形することによって作製することがリブ表面と流路内面全体に均一に導電層33を形成する上で望ましいが、逆に、基板31表面にアノード側流路30a、アノード側リブ30bを形成してから導電層33を形成することも可能である。

(4) 評価実験

以下、本発明に係る燃料電池用セパレータの性能を評価するためにテストサンプルを作製し、作製したテストサンプルについて性能評価実験を行い、実験結果を検討する。

作製したテストサンプルは、いずれも $50\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の平板形状のものを作製した。

〈テストサンプル1〉

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートを用い、金属層の形成にはCrを使用し、導電層の形成には、INCOLOY^R 800を使用した。

上記アーク型イオンプレーティング装置を用いて、まず、基板に付着した不純物などを取り除くために、メタルボンバードを行った(バイアス電圧： $-600\text{ V} \times 120\text{ 秒}$)。

その後、Crターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング法(バイアス電圧： $-30\text{ V} \times 2880\text{ 秒}$)により、Crからなる中間層を形成した。

次に、この中間層が形成された基板に対し、再び中間層表面に付着している不純物を取り除くためArボンバード(バイアス電圧： $-600\text{ V} \times 120\text{ 秒}$)を行った後、INCOLOY^R 800ターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング法(バイアス電圧： $-30\text{ V} \times 600\text{ 秒}$)により導電層を途中まで形成した。

そして、アーク型イオンプレーティング装置内にO₂ガスを導入し、O₂ボンバード(バイアス電圧： $-100\text{ V} \times 60\text{ 秒}$)を行うことにより中間層の露出面を酸化させた。このとき、導電性粒子表面に副次的に酸化物層が形成されるが、その後Arガスを導入し、Arボンバード(バイアス電圧： $-600\text{ V} \times 60\text{ 秒}$)を行うことにより、主にその導電性粒子表面の酸化物を選択的に除去した。

最後に、再度 INCOLOY^R 800 ターゲットを用いて導電性粒子の積み増しを行うことで導電層を所定の高さまで形成した（バイアス電圧：-30V×6000秒）。

上記方法によって、基板表面に中間層、さらに導電層が形成されたテストサンプルを得た。

〈テストサンプル2〉

上記テストサンプル1と導電層の組成が異なる他は、テストサンプル1と同様に作製した。テストサンプル2における導電層を形成するターゲットに、Ni/Mo鋼 (Ni : Mo = 64 : 30) を用い、アーク型イオンプレーティング法（バイアス電圧：-20V×300秒（一部形成時）、900秒（積み増し時））を用いて形成した。

〈比較サンプル1〉

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理して評価用セパレータを得た。

〈比較サンプル2〉

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理した後、その両表面をNiメッキして評価用セパレータを得た。

〈比較サンプル3〉

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理した後、その両表面をNiメッキした上にAuメッキして評価用セパレータを得た。

〈比較サンプル4〉

基板としてはSUS316鋼からなる平板プレートを用い、中間層にはクロム酸化物のみを形成し、導電層の形成には、ターゲットとしてNi/Mo鋼 (Ni : Mo = 64 : 30) を使用した。

まず、上記アーク型イオンプレーティング装置を用いて、基板に付着している不純物などを取り除くために、メタルボンバードを行った（バイアス電圧：-600V×120秒）。その後、O₂ガスを導入するとともにCターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング（バイアス電圧：-30V×2000秒）を行い、酸化クロムのみからなる中間層を形成した。

次に、この中間層が形成された基板に対し、再び中間層表面に付着している不純物を取り除くためArボンバード（バイアス電圧： $-600V \times 120$ 秒）を行った後、Ni/Mo鋼ターゲットを用いてArガスを注入しつつアーク型イオノプレーティング法（バイアス電圧： $-20V \times 1200$ 秒）により導電層を形成した。

上記方法によって、中間層が酸化クロムのみから形成されている評価用セパレータを得た。

【実験1】

上記作製したテストサンプル1、2と、比較サンプル1～4の評価用セパレータの接触抵抗値を測定して評価を行う。

図5は、各評価用セパレータの接触抵抗を測定する方法を示す図である。

同図に示すように、各テストサンプル1、2、および比較サンプル1～4において作製された評価用セパレータ5 1は、それぞれ所定寸法に裁断された2枚のカーボンペーパ5 2（東レ社製 TGP-H060）を介して、表面に金メッキが施された2枚の銅板5 3により挟持される。

この2枚の銅板5 3を端部として、一般的に用いられる交流4端子法により、 $30.5926 \times 10^{-5} Pa$ ($30 kgf/cm^2$) の締付圧を加えたときの抵抗値Aを測定した。同様に、1枚のカーボンペーパ5 2を2枚の銅板5 3により挟持して交流4端子法により上記締付圧を加えたときの抵抗値Bを測定した。そして、この抵抗値Aから抵抗値B、および予め求めておいた評価用セパレータ5 1、カーボンペーパ5 2、および銅板5 3の総バルク抵抗値Cを差し引くことにより、評価用セパレータ5 1の表面層とカーボンペーパ5 2間の接触抵抗値を得た。その結果を表1に示す。

【表1】

表1に示すように、テストサンプル1およびテストサンプル2とともに、比較サンプル1および比較サンプル4と比べて接触抵抗値が大幅に低減されていることが分かる。また、評価用セパレータ表面にNiメッキした比較サンプル2、3と

比較すると、各テストサンプル1、2の接触抵抗値は等しいか若干大きくなるものの、燃料電池への使用には差し支えない程度である。

〔実験2〕

上記作製したテストサンプル1、2と比較サンプル1～4の評価用セパレータをイオン交換水に浸漬して、溶け出したイオンによるイオン導電性の変化を測定すること、および顕微鏡観察により、評価用セパレータの腐食評価を行う。

内部がPTFEコーティングされた容器中に、イオン交換水(150ml、初期のイオン導電性=1 μ S/cm)を注ぎ、この水中に各評価用セパレータをその長手方向における長さの1/2まで浸漬させた状態を維持し、イオン交換水の温度を80℃に保って、3000時間保持した後のイオン交換水のイオン導電性をイオン導電率計(YOKOGAWA製 Model SC82)を用い測定した。

なお、プランクとして、上記容器中にイオン交換水のみを80℃に保って、3000時間経過したときのイオン導電性についても測定した。これらの結果を表2に示す。

【表2】

表2からわかるように、比較サンプル2、3においては、顕微鏡観察においてピンホール部分に腐食が確認された。これは、金属層の形成をメッキで行っているため、ピンホールの出現が不可避であり、このピンホールでの腐食が避けられなくなっているためであると考えられる。

また、比較サンプル1においては、外的な変化は見られないが、イオン導電性が20 μ S/cmと高くなってしまっており、腐食が起こっていることが推察される。

比較サンプル4においては、外的変化も生じておらずイオン導電性も良好であり、腐食は起こっていないと考えられるが、実験1において検証されたように接触抵抗に劣る。

一方、本実施の形態に係るテストサンプル1、2においては、外的な変化が観察されないとともに、イオン導電性もプランク(7 μ S/cm)とほとんど変わらないことから腐食が抑制されていることが分かる。

実験1、実験2の結果を総合して判断すると、本発明に係るテストサンプル1、2の評価用セパレータは、基板表面に形成された導電性に優れる金属層と導電層とが酸化物層を介さずに直接融着しているので導電性が高くなり、かつ、金属層の露出面には耐食性に優れる酸化物層が被膜されているので、十分な耐食性を得ることができると考えられる。これは、上記実施の形態で説明した燃料電池用セパレータが適用された燃料電池においては、セパレータの導電性が高いので電圧ロスが少なく、耐食性が優れているので長期的に安定した電圧を外部に供給することができることを示している。

なお、上記セルユニット10の説明では、アノード側セパレータ22、カソード側セパレータ23の各流路30a、40aは、図1に示すように基板の一方の面に形成されていたが、図6に示すように、基板を波型断面形状として導電層および流路をセパレータ24の両面に形成するようにしてもよい。このようにすることにより、いわゆるバイポーラプレートを構成することができるので、セルユニットを積層して用いる場合にはセパレータを構成する部材の枚数を減らすことができ、セパレータを薄くするのに適している。このセパレータ24は、薄い平板の基板の両面に導電層を形成後、波型状にプレス加工することにより形成することができる。

また、上記実施の形態では、固体高分子型燃料電池を例にとって説明してきたが、本発明は、直接メタノール型燃料電池、リン酸型燃料電池など、およそ50°C以下の比較的低温で稼動される燃料電池であれば適用することができる。これらの燃料電池においても、燃料電池用セパレータが、高耐食性、高導電性（低接触抵抗）を確保することできるので、電圧ロスが少ないうえ、長期的に安定した性能を示す。

（発明の効果）

以上説明してきたように、本発明に係る燃料電池用セパレータは、基板が金属からなる燃料電池用セパレータであって、前記基板表面には基板と異なる組成の金属からなる金属層が形成されており、当該金属層表面には、導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる導電性多孔体が接合されているとともに、当該接合面における前記導電性多孔体の孔部位と対応する金属層表面には前記基

板より耐食性の高い酸化被膜が形成されているので、導電性粒子と金属層とが直接接することにより高導電性を確保することができる一方、酸化被膜により高耐食性も確保することができる。

また、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、基板が金属からなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、前記基板表面に、基板よりも高い耐食性を示す酸化被膜となり得る金属からなる金属層を形成する金属層形成ステップと、形成された金属層表面に、前記基板より高い導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる多孔性導電層を形成する導電層形成ステップと、前記金属層および導電性粒子の露出表面を酸化処理する酸化処理ステップと、当該導電性粒子の露出表面に形成された酸化物を除去する酸化物除去ステップとを有することを特徴とするので、導電性と耐食性に優れた燃料電池用セパレータを製造することができる。

さらに、上記セパレータを用いた本発明の燃料電池によれば、電圧ロスを少なくするとともに長期間にわたって安定した性能を得ることができる。

The present invention has been fully described by way of examples with reference to the accompanying drawings. it is to be noted that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless such changes and modifications depart from the scope of the present invention, they should be construed as being included therein.